

**RUBBER COMPOSITION FOR SEALING MATERIAL**

**Publication number:** JP2003226864

**Publication date:** 2003-08-15

**Inventor:** IKUTA MANABU

**Applicant:** OHTSU TIRE & RUBBER CO LTD

**Classification:**

**- international:** *F16J15/10; C08K3/04; C08K3/22; C08K5/37; C08L71/03; C09K3/10; F16J15/10; C08K3/00; C08K5/00; C08L71/00; C09K3/10; (IPC1-7): C09K3/10; C08K3/04; C08K3/22; C08K5/37; C08L71/03; F16J15/10*

**- European:**

**Application number:** JP20020026747 20020204

**Priority number(s):** JP20020026747 20020204

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003226864**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a rubber composition for sealing materials, having low permeability of carbon dioxide gas, especially a composition suitable for a hose, tube and diaphragm for carbon dioxide gas.

**SOLUTION:** The rubber composition for sealing materials is composed mainly of an epichlorohydrin rubber such as polyepichlorohydrin (CO), epichlorohydrin-ethylene oxide copolymer (ECO), epichlorohydrin-allyl glycidyl ether copolymer (GCO) and epichlorohydrin-ethylene oxide-allyl glycidyl ether terpolymer (GECO) and crosslinked by using a polythiol crosslinking agent.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-226864

(P2003-226864A)

(43)公開日 平成15年8月15日(2003.8.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F 1	キーワード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	Z 3 J 0 4 0
			L 4 H 0 1 7
			Q 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	
3/22		3/22	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-26747(P2002-26747)

(22)出願日 平成14年2月4日(2002.2.4)

(71)出願人 000103518

オートタイヤ株式会社

大阪府泉大津市河原町9番1号

(72)発明者 生田 学

大阪府泉大津市河原町9番1号 オート

タイヤ株式会社内

(74)代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シール材用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 炭酸ガス透過性の低いシール材用ゴム組成物、特に炭酸ガス用のホース、チューブ及びダイヤフラム等に適するシール材用ゴム組成物に関する。

【解決手段】 ポリエピクロヒドリン(EO)、エピクロヒドリン-エチレンオキシド共重合体(ECO)、エピクロヒドリン-アリアルグリシルエーテル共重合体(GCO)またはエピクロヒドリン-エチレンオキシド-アリアルグリシルエーテル三元共重合体(GECO)等のエピクロヒドリン系ゴムを主体とするゴム組成物であって、ポリチオール系架橋剤を用いて架橋したことを特徴とするシール材用ゴム組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エピクロヒドリン系ゴムを主体とするゴム組成物において、ポリチオール系架橋剤を用いて、架橋したことを特徴とするシール材用ゴム組成物。

【請求項2】 エピクロヒドリン系ゴムは、ポリエピクロヒドリン (CO)、エピクロヒドリン-エチレンオキサイド共重合体 (ECO)、エピクロヒドリン-アリルグリシルエーテル共重合体 (GCO) またはエピクロヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシルエーテル三元共重合体 (GECO) またはこれらの混合物である請求項1記載のシール材用ゴム組成物。

【請求項3】 ポリチオール系架橋剤は、トリアジンチオールである請求項1記載のシール材用ゴム組成物。

【請求項4】 ゴム成分100質量部に対して、金属酸化物が0.5〜10質量部、配合されることを特徴とする請求項1記載のシール材用ゴム組成物。

【請求項5】 ゴム成分100質量部に対して、カーボンブラックが100質量部以下、配合されることを特徴とする請求項1記載のシール材用ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭酸ガス性透過性の低いシール材の成形に用いられるシール材用ゴム組成物、特に炭酸ガス用のホース、チューブ及びダイヤフラム等に適するシール材用ゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、冷蔵庫およびカーエアコン等に用いられている冷媒はほとんどが、例えば1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンなどのフロンガスである。このフロンガスはオゾン層破壊および地球温暖化などの環境破壊の問題から、最近新たな冷媒の開発が進められている。その有力な候補の1つが炭酸ガスである。従来フロンガス冷媒の場合には、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、水素化NBRあるいはEPDM等のシール材用のゴム組成物が用いられているが、これらのゴム組成物は炭酸ガスのシール材に用いられた場合、炭酸ガスがゴム組成物に浸透し、その結果、ゴム組成物の膨潤および発泡を生ずることとなる。シール材におけるガス透過性を低減するため、一般にマイカやグラファイト等の非補強性の充填剤を添加する方法があるが、この方法はゴム組成物の発泡を生じやすくする。

【0003】また、NBR、水素化NBRまたはEPDMに炭酸ガス透過性の低い材料を混合する方法もある。しかしこれらの材料はNBR、水素化NBRまたはEPDMとの相溶性は一般に悪く、またこれらの混合物は加工性に劣る問題がある。

【0004】さらに炭酸ガス透過性の低い材料であるフッ化ビニレン樹脂を用いる方法もあるが、加工性および柔軟性においてゴム材料に劣り、シール材として用いた場合、変形追随性が悪く密封媒体の漏れを生ずること

になる。しかもフッ化ビニレン樹脂のシール材はスプライン加工が施されている部材に付設される場合、スプラインによる傷がつきやすく、また密封性能が維持できなくなる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は炭酸ガスを用いるシール材用ゴム組成物であって、炭酸ガス透過性が低く、さらに圧縮永久変形の少ないシール材用ゴム組成物を提供する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はエピクロヒドリン系ゴムを主体とするゴム組成物において、ポリチオール系架橋剤を用いて、架橋したことを特徴とするシール材用ゴム組成物である。前記エピクロヒドリン系ゴムは、ポリエピクロヒドリン (CO)、エピクロヒドリン-エチレンオキサイド共重合体 (ECO)、エピクロヒドリン-アリルグリシルエーテル共重合体 (GCO) またはエピクロヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシルエーテル三元共重合体 (GECO) が用いられる。また、前記ポリチオール系架橋剤はトリアジンチオールが好適に使用される。さらに、前記シール材用ゴム組成物は、好ましくはゴム成分100質量部に対して、金属酸化物が0.5〜10質量部、カーボンブラックが100質量部以下、配合される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明はエピクロヒドリン系ゴムを主体とするゴム組成物において、ポリチオール系架橋剤を用いて、架橋したことを特徴とするシール材用ゴム組成物である。

【0008】(ゴム成分) 本発明において、エピクロヒドリン系ゴムは、エピクロヒドリンを主体とする環状エーテルの開環重合体である。単量体として、通常エピクロヒドリン (以下、ECHという)、エチレンオキサイド (以下、EOという)、アリルグリシルエーテル (以下、AGEという) が使用される。

【0009】そしてこれらの単量体から、ECH単体重合体のポリエピクロヒドリン (CO)、ECH-EO共重合体のエピクロヒドリン-エチレンオキサイド共重合体 (ECO)、ECH-AGE共重合体のエピクロヒドリン-アリルグリシルエーテル共重合体 (GCO)、さらにECH-EO-AGE三元共重合体のエピクロヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシルエーテル三元共重合体 (GECO) が得られる。なお、重合触媒は公知の有機アルミニウム-水系触媒、有機アルミニウム-有機系触媒あるいはポリリン酸エステル触媒が用いられる。

【0010】前記COや前記ECOは、主鎖に二重結合を有するジエン系ゴムに比べ、耐熱性、耐油性に優れている。しかし主鎖がエーテル骨格であることに起因して、熱劣化と過剰な荷重変形によりオゾン亀裂を生じや

す。そこで、共重合体成分にアリルグリシジルエーテル (AGE) を加えた、ECH-AGE 共重合体のエピクロルヒドリン-アリルグリシジルエーテル共重合体 (GCO) 及び ECH-EO-AGE 三元共重合体のエピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル三元共重合体 (GECO) が熱劣化及びオゾン亀裂性が改善される。しかしアリルグリシジルエーテル (AGE) が多すぎると、硬化型劣化を生じやすく、アリルグリシジルエーテル (AGE) は、共重合体の 1.5 モル% 以下とすることが好ましい。

【0011】 (他のゴム成分との混合) 本発明においてゴム成分は前記エピクロルヒドリン系ゴムに、フッ素系熱可塑性エラストマー、フッ素系ゴム、NBR、水素化 NBR あるいは EPDM、さらにポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム等のジエン系ゴムを混合することができる。

【0012】 ここで前記フッ素系熱可塑性エラストマーには、ブロック型とクラフト型の 2 種類のものが使用できる。ブロック型のフッ素系熱可塑性エラストマーは、フッ素系モノマーのラジカル重合において、ヨウ素化合物によるテロメリゼーションを利用して、フッ素ゴム成分 (ソフトセグメント) とフッ素樹脂成分 (ハードセグメント) とがブロック結合した熱可塑性エラストマーである。そして分子内でソフトセグメントをハードセグメントで化学結合により補強する構造をとっている。ここで熱可塑性エラストマーは高温でゴムの特性を、低温で樹脂の特性を示すものであり、架橋をしなくても成形が可能であり、その成形性はゴム弾性を有する。

【0013】 前記ソフトセグメントを構成するモノマーとしては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン等が用いられ、たとえばフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフル

オロエチレン三元共重合体セグメント等々形成している。またハードセグメントを構成するモノマーとしては、フッ化ビニリデン、エチレン、テトラフルオロエチレン等が挙げられ、たとえばポリフッ化ビニリデンセグメント、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体セグメント等々形成している。

【0014】 また前記フッ素系ゴムは、高度にフッ素化された弾性状の共重合体であって、たとえばビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオリド、パーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) などの 1 種または 2 種以上の共重合体が例示される。

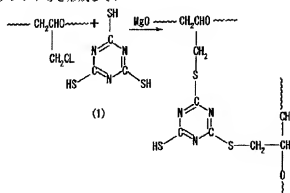
【0015】 これらのゴム成分は前記エピクロルヒドリン系ゴムと混合して用いる場合、ゴム成分全体の 5.0 重量%未満、特に 2.0 重量%未満の範囲で用いられるが、相溶性を考慮する必要がある。

【0016】 (架橋剤) 本発明のシール材用ゴム組成物は架橋剤としてポリチオール系加硫促進剤が用いられる。特にトリアジンチオールが好ましく、具体的には 2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジンなどが挙げられる。ポリチオール系加硫促進剤の配合量は、ゴム成分 1.0.0 質量部に対して 0.1~3 質量部、より好ましくは 0.3~2.0 質量部配合される。

【0017】 トリアジンチオールは次の反応機構で、エピクロルヒドリンゴムに架橋を形成する。ここでは化学式 (1) で示される、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジンをを用いた場合の例を示す。

【0018】

【化 1】



【0019】 また、次の化学式 (2) で示される、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン (商品名: ジスネット DB)、化学式 (3) で示される、2-アニリノ-4, 6-ジメルカプト-S-トリアジン (商品名: ジスネット AF) も同様な反応機構で、エピクロルヒドリンと架橋を形成する。

【0020】

【化 2】



(2)

【0021】

【化3】



(3)

【0022】上記、架橋形態をとることにより、エビクロヒドリンゴムの欠点である熱軟化劣化が改善され、圧縮永久歪が小さくなり、さらに二次加硫が不用となる。

【0023】(受酸剤) 前記トリアジンチオールを架橋反応を促進するため、受酸剤を配合することが好ましい。ここで受酸剤としては、金属酸化物、特にⅠⅡ族元素～Ⅶ族元素の酸化物、例えば酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛などが挙げられる。受酸剤はゴム成分100質量部に対して、0.1～8.0質量部、好ましくは1～5質量部配合される。

【0024】(加硫促進剤) 本発明のゴム組成物には、一般の加硫促進剤を使用することができる。加硫促進剤として、ヘキサメチレンテトラミンなどのアルデヒド・アンモニア系加硫促進剤、ジフェニル・グアニジン等のグアニジン系加硫促進剤、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジベンゾチアジリジナルファイド等のチアゾール系加硫促進剤、シクロヘキシル・ベンゾチアジルスルフェンアミド、N-オキシジエチレン・ベンゾチアジール-2-スルフェンアミド、N-ヒューブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のスルフェンアミド系加硫促進剤、テトラメチルチウラム・ジサルファイド、テトラエチルチウラム・ジサルファイド、テトラメチルチウラム・モノサルファイド等のチウラム系加硫促進剤、Zn-ジメチル・ジチオカーバメイト、Zn-ジエチル・ジチオカーバメイト、Zn-ジ-n-ブチル・ジチオカーバメイト等のジチオ酸塩系加硫促進剤、エチレン・チオウレア、ジエチル・チオウレア等のチオウレア系加硫促進剤等が使用される。これらの加硫促進剤は、1種類または2種類以上を併用できるが、ゴム成分100質量部に対して、0.1～10質量部の範囲で配合されることが好ましい。

【0025】(充填剤) 本発明のゴム組成物は充填剤としてカーボンブラックを配合することが好ましい。カー

ボンブラックは各種グレードのものが使用され、たとえばSAF(N-110)、ISAF-LS(N-219)、ISAF-HM(N-220)、ISAF-LM(N-231)、ISAF-HS(N-242)、CF(N-293)、SCF(N-294)、EPC(S-300)、MPC(S-301)、HAF-LS-SC(S-315)、HAF-LS(N-326)、HAF(N-330)、HAF-HS(N-347)、SPF(N-358)、FF(N-440)、XCF(N-472)、FEF-LS(N-539)、FEF(N-550)、FEF-HS(N-568)、HMF(N-601)、GPF(N-660)、APF(N-683)、SRF-LM(N-761)あるいはSRF-HM(N-770)等を使用することができる。これらのカーボンブラックのうち平均粒子径が100μm以下、特に20～50μmの範囲のものが好適に使用される。そしてカーボンブラックの配合量はゴム成分100質量部に対して100質量部以下、より好ましくは10～70質量部の範囲である。

【0026】また本発明では補強剤としてシリカを用いることができる。シリカは湿式方ホワイトカーボンおよび乾式方ホワイトカーボンのいずれも用いることができる。たとえばシリカの商品名としてカープレックス、ニブシール、トクシール、ビタシール、ヒメジール、等の湿式方ホワイトカーボンがある。また乾式方ホワイトカーボンは、商品名としてエアロジルがある。ここでホワイトカーボンの平均粒子径は10～80μmのものが好適に用いられ、その配合量は100質量部に対して30質量部未満、配合されることが好ましい。

【0027】本発明において前記補強性充填剤とともに非補強性充填剤、例えばケイ酸カルシウム、珪藻土、アルミナ、ベントナイト、グラファイト、雲母、炭酸カルシウム、酸化亜鉛などを用いることができ、これらの非補強性充填剤はゴム成分100質量部に対して、50質量部未満、好ましくは10～30質量部配合する。

【0028】(可塑剤) 本発明ではエビクロヒドリン系ゴムの流動性、耐寒性および耐油性の向上を目的とし可塑剤を配合することができる。ここで可塑剤としてDBP、DOP、DOA、TP-95、TCP、W320等が使用できる。可塑剤はゴム成分100質量部に対して30質量部未満配合される。

【0029】(老化防止剤) エビクロヒドリン系ゴムの耐熱性および耐オゾン性を改良するため老化防止剤を配合することができる。老化防止剤として、たとえば2-メルカプトベンズイミダゾール(MBI)、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキリリン重合体(TMDQ)、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル(NiDBC)などが有効である。たとえば熱軟化劣化性のECOはNiDBCとMBI、TMDQは少量併用が好ましく、硬化型劣化のGCOやGECOには、MBIを多

量に添加すると熱老化後の伸びや硬さの変化が大きくなり好ましくない。老化防止剤は、ゴム成分100質量部に対して、3.0質量部以下、より好ましくは2質量部以下配合される。

【0030】(成形方法)本発明のゴム組成物の混練方法は他のゴムと同様で、バンバリーミキサやインターミックスおよびロールが使用される。即効性の加硫促進剤を使用する場合は、ゴム組成物はスコッチしやすく、バンバリーでの添加は避けた方が好ましい。ロールでの混練温度は、粘着を配慮し、40〜80℃が好ましい。押出のダイ温度は80〜130℃、圧延時のカレンダー温度は50〜80℃が通常採用される。

【0031】加硫温度は通常120〜180℃が採用できる。エポクロヒドリン系ゴムでは、加硫速度が遅く、したがって加硫時間を短縮するため、さらに圧縮永久歪を小さくするため加硫後に、約180〜260℃、約1〜24時間のオープン加硫つまり、二次加硫を行なうのが一般的である。しかし本発明では、ポリチオール系架橋剤を用いたため、架橋速度が速くなり二次加硫を必要としない。

【0032】シール材用ゴム組成物を調整するには、例えば架橋剤を除く各配合成分をユナードで混練し、次いで

加熱ロールで混練した後に架橋剤を添加する方法、2軸押出機を用い2軸の途中からフィダーによって配合剤を添加して混合する方法、2軸押出機から1軸押出機に架橋剤を除く各配合成分を導入し、その後架橋剤を添加してTダイ等でシート状に加工する方法などが採用できる。

【0033】(ゴム組成物の用途)本発明の加硫ゴム組成物は炭酸ガスに対する優れた耐ガス透過性、低い圧縮永久歪を有するため、炭酸ガスと接触するシール材、たとえばオリング、ガスケット、パッキン等に使用できるとともにホースまたはチューブさらにダイアフラマなどの成形ダイとして有効に利用することができる。

#### 【0034】

【実施例】表1に示すシール材用組成物を、10インチオープンロールで130℃で混練し、混練物を170℃で20分間プレス加硫をし、得られた試料を、サイズ140mm×140mm×2mmに調整し、ガス透過性および圧縮永久歪(%)を評価した。その結果をあわせて、表1に示している。

#### 【0035】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
ゴムの組成物 (注1)	100	-	-
水素添加ポリエチレン-ブチエンゴム (注2)	-	100	-
ブチエン-エチレン-ブチエンゴム (注3)	-	-	100
カーボンブラック ISAF (N220) (注4)	40	40	40
亜鉛華 (注5)	-	5	5
酸化マグネシウム (注6)	3	-	-
ステアリン酸 (注7)	2	2	2
硬質 (注8)	-	0.5	0.5
架橋剤 ジスチート F (注9)	1	-	-
促進剤 ZTC (注10)	-	4	4
促進剤 CZ (注11)	-	2	2
促進剤 D (注12)	0.3	-	-
ガス透過性 (炭酸ガス) (注13)	8	35	100
圧縮永久歪 (%) (注14)	33	72	31

【0036】(注1) 日本ゼオン社製 Gechron CHR1000 (エポクロヒドリン単重合体、ムーニー粘度70)

(注2) 日本ゼオン社製 ZP0020 (水素添加 NBR)

(注3) 日本ゼオン社製 NIPOLIO41 (NBR)

(注4) カーボンブラック ISAF (平均粒子径: 20〜25μm)

(注5) 日本ゼオン社製 ジスチート F (2, 4, 6-トリメチルカプト-ス-トリアジン)

(注6) 大内新興化学社製 (ジベンジルジチオカルバ

ミン塩亜鉛)

(注7) 大内新興化学社製 (シクロヘキシル・ベンゾチアジルスルフェンアミド)

(注8) 大内新興化学社製 (ジフェニル・グアニジン)

表1において得られた試料の評価は、以下の方法で行なった。

#### 【0037】(1) ガス透過性 (炭酸ガス)

ゴム引布・プラスチック引布試験方法-第10部: ガス透過性の測定方法 (K6404-10: 1999) に準じて測定した。測定原理は、気密シールが施されている測定セルの二つのパーツ間に試験片を置き、試験片の一

方の表面を一定圧の炭酸ガスに曝し、一方他表面のセルの中へキャリアーガスを一定速度で流し、試験片に接触させる。セルの出口に設けられている分析装置によりキャリアーガス中の炭酸ガスの濃度が測定され、その結果から試験片における炭酸ガスの透過率が測定される。

【0038】(2) 圧縮永久歪(%)  
JIS K6262(1997)の「加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの永久ひずみ試験方法」に準拠して、120℃で70時間、25%圧縮の円筒形状(高さ12.5mm、直径29.0mm)の試料に関して測定した。

【0039】(評価結果)比較例1は水素添加アクリロニトリル-ブタジエンゴムをゴム成分として用い加硫促進剤としてZTCおよびCZの併用系を用いたものである。炭酸ガスのガス透過性は若干改善されるが圧縮永久歪はかなり悪い。また比較例2はアクリロニトリル-ブタジエンゴムをゴム成分として用い加硫促進剤としてZTCおよびCZの併用系を採用したものであり、炭酸ガスのガス透過性がかなり劣ることがわかる。一方実施例

1はエピクロロヒドリンをゴム成分として用い架橋剤としてジスネットF(2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン)を用いたものであり、炭酸ガスの耐ガス透過性および圧縮永久歪のいずれも優れていることがわかる。

【0040】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0041】

【発明の効果】本発明は上述の如く、ポリエピクロロヒドリン系ゴムを主体とするゴム組成物を、ポリチオール系架橋剤で架橋したため、圧縮永久歪及び炭酸ガス透過性が低く、Oリング、ガスケット、パッキング等に適したシール材用ゴム組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

(参考)

C08K 5/37

C08K 5/37

C08L 71/03

C08L 71/03

F16J 15/10

F16J 15/10

C

Y

Fターム(参考) 3J040 B401 EA16 FA06

4H017 AA03 AA24 AA29 AA31 AB08

AB14 AB17 AC11 AD03 AE02

AE05

4J002 CH041 DA038 DE077 DE107

DE157 EV016 FD018 FD030

FD146 FD150 FD157 GJ02